

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**PCT** AU 709 030  
 INTERNATIONAL ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DER VEREINBARUNG  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |  |  |
|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :<br><p style="text-align: center;"><b>C07D 251/60, 251/62</b></p>   | <b>A1</b>  | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/20826</b><br><br>(43) Internationales<br>Veröffentlichungsdatum: <b>12. Juni 1997 (12.06.97)</b> |
| (21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/05389</b><br><br>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>4. December 1996 (04.12.96)</b><br><br>(30) Prioritätsdaten:<br><p style="margin-left: 40px;">A 1994/95                      7. December 1995 (07.12.95)                      AT</p><br>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):<br><b>AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).</b><br><br>(72) Erfinder; und<br>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>CANZI, Lorenzo [IT/IT]; Via Luosi, 2, I-20131 Mailand (IT). COUFAL, Gerhard [AT/IT]; Via Mirabello, 12, I-22070 Appiano Gentile (IT). MÜLLNER, Martin [AT/AT]; Grabnerstrasse 33, A-4020 Linz (AT).</b><br><br>(74) Anwalt: <b>KUNZ, Ekkehard; Agrolinz Melamin GmbH, St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).</b>   | (81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BG, BR, CA, CN, HU, IL, JP, KP, KR, LT, MX, NO, NZ, PL, RO, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b><br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |  |
| (54) Title: <b>PROCESS FOR PRODUCING PURE MELAMINE</b><br><br>(54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON REINEM MELAMIN</b><br><br>(57) Abstract<br><br><p>The invention concerns a process for producing pure melamine in which liquid, ammonia-containing melamine is rapidly expanded from an ammonia partial pressure <math>p_1</math> of between 400 and 50 bar to an ammonia partial pressure <math>p_2</math> of between 200 bar and atmospheric pressure at a temperature which is between 0 and 60 °C above the fixed point of the melamine which is dependent on the prevailing ammonia partial pressure in each case, higher pressures permitting a greater margin of the temperature from the fixed point of the melamine than lower pressures, and <math>p_1</math> always being greater than <math>p_2</math>. As a result thereof, pure melamine is deposited in solid form. Further expansion of the melamine to atmospheric pressure, if necessary, and cooling to room temperature are then carried out in any order and the pure melamine is isolated.</p><br>(57) Zusammenfassung<br><br><p>Verfahren zur Herstellung von reinem Melamin, bei welchem flüssiges, ammoniakhaltiges Melamin bei einer Temperatur, die um 0 bis 60 °C über dem vom jeweils herrschenden Ammoniakpartialdruck abhängigen Festpunkt des Melamins liegt, wobei höhere Drücke einen größeren Abstand der Temperatur vom Festpunkt des Melamins erlauben als niedrigere Drücke, von einem Ammoniakpartialdruck <math>p_1</math> zwischen 400 und 50 bar auf einen Ammoniakpartialdruck <math>p_2</math> zwischen 200 bar und Atmosphärendruck rasch entspannt wird, wobei <math>p_1</math> immer größer als <math>p_2</math> ist, wodurch sich reines Melamin in fester Form abscheidet, worauf in beliebiger Reihenfolge gegebenenfalls auf Atmosphärendruck weiterentspannt, auf Raumtemperatur abgekühlt und das reine Melamin isoliert wird.</p> |  |  |

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien                       | GB | Vereinigtes Königreich            | MX | Mexiko                         |
| AT | Österreich                     | GE | Georgien                          | NE | Niger                          |
| AU | Australien                     | GN | Guinea                            | NL | Niederlande                    |
| BB | Barbados                       | GR | Griechenland                      | NO | Norwegen                       |
| BE | Belgien                        | HU | Ungarn                            | NZ | Neuseeland                     |
| BF | Burkina Faso                   | IE | Irland                            | PL | Polen                          |
| BG | Bulgarien                      | IT | Italien                           | PT | Portugal                       |
| BJ | Benin                          | JP | Japan                             | RO | Rumänien                       |
| BR | Brasilien                      | KE | Kenya                             | RU | Russische Föderation           |
| BY | Belarus                        | KG | Kirgisistan                       | SD | Sudan                          |
| CA | Kanada                         | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea                    | SG | Singapur                       |
| CG | Kongo                          | KZ | Kasachstan                        | SI | Slowenien                      |
| CH | Schweiz                        | LI | Liechtenstein                     | SK | Slowakei                       |
| CI | Côte d'Ivoire                  | LK | Sri Lanka                         | SN | Senegal                        |
| CM | Kamerun                        | LR | Liberia                           | SZ | Swasiland                      |
| CN | China                          | LV | Litauen                           | TD | Tschad                         |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TG | Togo                           |
| CZ | Tschechische Republik          | LV | Lettland                          | TJ | Tadschikistan                  |
| DE | Deutschland                    | MC | Monaco                            | TT | Trinidad und Tobago            |
| DK | Dänemark                       | MD | Republik Moldau                   | UA | Ukraine                        |
| EE | Estland                        | MG | Madagaskar                        | UG | Uganda                         |
| ES | Spanien                        | ML | Mali                              | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland                       | MN | Mongolei                          | UZ | Usbekistan                     |
| FR | Frankreich                     | MR | Mauretanien                       | VN | Vietnam                        |
| GA | Gabon                          | MW | Malawi                            |    |                                |

## Verfahren zur Herstellung von reinem Melamin

Aus der Literatur ist bereits eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Melamin bekannt. Ein bevorzugtes Ausgangsmaterial ist dabei Harnstoff, der entweder bei hohem Druck und nichtkatalytisch oder bei niedrigem Druck und unter Verwendung eines Katalysators zu Melamin, Ammoniak und  $\text{CO}_2$  umgesetzt wird.

Die bekannten Hochdruckverfahren, etwa nach Melamine Chemicals, Montedison oder Nissan, bei denen das Melamin zuerst als Flüssigkeit gebildet wird, haben zwar einen im Vergleich zu Niederdruckverfahren geringeren Energieverbrauch, Melamin enthält jedoch, falls keine Reinigungsstufen vorhanden sind, Verunreinigungen wie Melam, Melem, Ammelin, Ammelid oder Ureidomelamin, die bei manchen Weiterverarbeitungen des Melamins stören.

Die Aufarbeitung des durch ein Hochdruckverfahren hergestellten Melamins erfolgt beispielsweise nach US 4 565 867 (Melamine Chemicals) durch Abtrennung der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Abgase vom flüssigen Melamin, wobei der Druck und die Temperatur bevorzugt auf den gleichen Werten, wie sie im Reaktor vorliegen, gehalten werden. Anschließend wird das flüssige Melamin einer Produktkühleinheit zugeführt, worin von 105 bis 175 bar auf etwa 14 bis 42 bar entspannt und gleichzeitig mit flüssigem Ammoniak rasch von 350 bis 430°C auf 48 bis 110°C gekühlt bzw. abgeschreckt wird (Quenchen), wodurch sich Melamin als festes Produkt abscheidet.

Gemäß US 3,116,294 (Montecatini) werden ebenfalls zuerst die  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Abgase abgetrennt, das flüssige Melamin wird, um noch gelöstes  $\text{CO}_2$  zu entfernen, im Gegenstrom mit  $\text{NH}_3$  behandelt, in einem weiteren Reaktor gesammelt und eine bestimmte Zeit darin verweilen gelassen. Zuletzt wird Melamin aus dem zweiten Reaktor entnommen und durch Abschrecken mit Wasser oder durch Mischen mit kalten Gasen rasch abgekühlt.

Die Reinheit von Melamin, das durch eines dieser Verfahren gewonnenen wird, ist jedoch für viele Anwendungen, etwa bei der Herstellung von Melamin-Formaldehydharzen für Oberflächenbeschichtungen, nicht ausreichend, da insbesondere der Gehalt an Melem zu hoch ist.

Gemäß US 3,637,686 (Nissan) wird die durch thermische Zersetzung von Harnstoff erhaltene rohe Melaminschmelze schnell mit flüssigem  $\text{NH}_3$  oder kaltem  $\text{NH}_3$ -Gas auf 200 bis 270°C abgekühlt, und in einem zweiten Schritt mit wäßriger  $\text{NH}_3$ -Lösung auf 100 bis 200°C weiter abgekühlt. Anschließend muß, um eine zufriedenstellende Reinheit des Melamins zu erreichen, umkristallisiert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, ein Verfahren zu finden, das die Herstellung von reinem Melamin mit einer Reinheit von bis zu über 99,8 % mit einem deutlich reduzierten Gehalt an Verunreinigungen, insbesondere an Melem und Melam ermöglicht.

Unerwarteterweise konnte diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst werden, bei welchem flüssiges, ammoniakhaltiges Melamin bei einer Temperatur beim oder knapp über dem vom jeweils herrschenden Ammoniakpartialdruck abhängigen Festpunkt von Melamin rasch entspannt wird, wobei der Festpunkt je nach Temperatur bei Entspannungsbeginn und gewünschtem Enddruck um etwa bis zu 60°C ansteigt, und sich festes Melamin abscheidet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von reinem Melamin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß flüssiges, ammoniakhaltiges Melamin bei einer Temperatur, die um 0 bis 60°C über dem vom jeweils herrschenden Ammoniakpartialdruck abhängigen Festpunkt des Melamins, jedoch unter 350 °C liegt, wobei höhere Drücke einen größeren Abstand der Temperatur vom Festpunkt des Melamins erlauben als niedrigere Drücke, von einem Ammoniakpartialdruck  $p_1$  zwischen 400 und 50 bar auf einen Ammoniakpartialdruck  $p_2$  zwischen 200 bar und Atmosphärendruck rasch entspannt wird, wobei  $p_1$  immer größer als  $p_2$  ist, wodurch sich reines Melamin in fester Form abscheidet, worauf in beliebiger Reihenfolge gegebenenfalls auf Atmosphärendruck weiterentspannt, auf Raumtemperatur abgekühlt und das reine Melamin isoliert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Reinigung von Melamin, das in einem beliebigen, etwa aus dem Stand der Technik bekannten Prozeß anfällt und insbesondere Verunreinigungen wie Melem und Melam enthält, wobei das Melamin entweder als Schmelze bzw. in der Flüssigphase oder in kristalliner Form vorliegen kann.

Liegt das zu reinigende Melamin bereits als Schmelze bzw. als Flüssigphase, wie beispielsweise im Anschluß an einen Hochdruckreaktor zur Melaminsynthese durch Harnstoffumsetzung vor, so wird der Druck und die Temperatur der Schmelze bzw. des flüssigen Melamins auf den für die Entspannung gewünschten Anfangs-Ammoniakpartialdruck zwischen etwa 400 und 50 bar, bevorzugt zwischen etwa 400 und 80 bar, besonders bevorzugt zwischen etwa 300 und 100 bar und auf den entsprechenden oben definierten Temperaturwert, d.h. auf eine Temperatur, die um etwa 0 bis 60°C, bevorzugt um etwa 0 bis 40°C, besonders bevorzugt um etwa 0 bis 20 °C über dem vom jeweils herrschenden Ammoniakpartialdruck abhängigen Festpunkt des Melamins liegt, gebracht. Dabei ist zu beachten, daß bei höheren Drücken die Temperaturdifferenz zwischen Festpunkt des Melamins und der einzustellenden Temperatur bei Entspannungsbeginn größer sein kann als bei niederen Drücken, da der Festpunkt der Schmelze bei höheren Drücken bei niedrigeren Temperaturen liegt als bei niedrigen Drücken. Um den für die Entspannung gewünschten Temperaturwert zu erreichen, wird die Temperatur, falls erforderlich, abgesenkt. Besonders bevorzugt liegt diese Temperatur bei unter etwa 350 °C. Die Abkühlung kann dabei sowohl schnell als auch langsam durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt dies langsam mit einer Kühlrate von 0.8 bis 10°C/min. Da die Melaminschmelze bei niedrigerer Temperatur mehr Ammoniak aufnehmen kann, wird dabei bevorzugterweise Ammoniak zugeführt. Besonders vorteilhaft ist es, die Entspannung des flüssigen, ammoniakhaltigen Melamins möglichst nahe bei oder über dem vom jeweiligen Ammoniakpartialdruck abhängigen Festpunkt des Melamins durchzuführen. Mit dem vorliegenden Verfahren ist es weiters möglich, festes, verunreinigtes Melamin zu reinigen. Das zu reinigende Melamin, das in kristalliner Form oder als Pulver vorliegt, wird zuerst bei einem Ammoniakpartialdruck zwischen etwa 400 und 50 bar, bevorzugt zwischen etwa 400 und 80 bar, besonders bevorzugt zwischen etwa 300 und 100 bar auf eine Temperatur, die um etwa 0 bis 60°C, bevorzugt um etwa 0 bis 40°C, besonders bevorzugt um etwa 0 bis 20 °C über dem vom jeweils herrschenden Ammoniakpartialdruck abhängigen Festpunkt des Melamins, liegt, erwärmt. Zum sicheren Aufschmelzen von festem Melamin ist es zweckmäßig, zuerst auf bis etwa 370 °C zu erwärmen und dann auf die gewünschte Entspannungstemperatur abzukühlen, um sicherzustellen, daß das Melamin vollständig geschmolzen ist. Bevorzugt liegt die gewünschte Entspannungstemperatur bei unter etwa 350 °C.

Wiederum ist zu beachten, daß die Temperaturdifferenz bei höheren Drücken größer sein kann als bei niedrigeren Drücken.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren unmittelbar anschließend an ein Melamin-Hochdruckverfahren durchgeführt. Beispiele für Hochdruckverfahren sind etwa der Melamine Chemical-, Montedison- oder Nissanprozeß, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. A16, pp 174-179 beschrieben sind. Die Harnstoffumsetzung erfolgt nach diesen Verfahren zumeist in einem Temperaturbereich von etwa 370 bis 430°C und einem Druck von etwa 70 bis 300 bar. Das dabei entstehende Melamin wird schließlich als flüssige Phase erhalten.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird, falls erforderlich, der für die rasche Entspannung gewünschte Anfangsammoniakpartialdruck zwischen etwa 400 und 50 bar eingestellt. Um die entsprechende Ausgangstemperatur für die Entspannung einzustellen, wird das aus dem Harnstoffumsetzungsprozeß erhaltene flüssige Melamin von der im Reaktor herrschenden Temperatur mittels geeigneter Kühlvorrichtungen, etwa mittels Wärmetauscher, auf den entsprechenden Wert, d.h. auf eine Temperatur, die um etwa 0 bis 60°C, bevorzugt um etwa 0 bis 40 °C, besonders bevorzugt um etwa 0 bis 20 °C über dem vom jeweils eingestellten Ammoniakpartialdruck abhängigen Festpunkt des Melamins liegt, abgekühlt. Die Abkühlung kann dabei auf beliebige Weise sowohl schnell als auch langsam erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Abkühlung mit einer Geschwindigkeit die zwischen etwa 0,8 °C/min und 10°C/min liegt, bevorzugt unter weiterer Ammoniakzufuhr. Die Temperatur kann auch mittels eines Kühlprogrammes erniedrigt werden, wobei beispielsweise Kühl- und Haltephasen oder unterschiedliche Kühlraten sich abwechseln können.

Vor der Abkühlung wird das bei der Reaktion entstehende NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>-Gasgemisch vom flüssigen Melamin abgetrennt und das im flüssigen Melamin gelöste CO<sub>2</sub> durch Einbringen von gasförmigem Ammoniak reduziert. Weiters ist es möglich, vor dem Entspannen das flüssige Melamin für etwa 5 Minuten bis zu 20 Stunden bei dem eingestellten Ammoniakpartialdruck verweilen zu lassen. Bevorzugt wird zwischen 10 Minuten und 10 Stunden, besonders bevorzugt zwischen 30 Minuten und 4 Stunden verweilen gelassen. Längere Verweilzeiten sind gewünschtenfalls auch möglich.

Das zu reinigende ammoniakhaltige Melamin liegt vor dem Entspannen in flüssiger Form vor. Beim Entspannen wird der Druck in Abhängigkeit vom eingestellten Anfangsdruck auf einen Wert zwischen Atmosphärendruck und

etwa 200 bar, bevorzugt auf zwischen Atmosphärendruck und etwa 150 bar, besonders bevorzugt auf zwischen Atmosphärendruck und etwa 50 bar rasch abgesenkt.

Dabei entweicht das im Melamin gelöste Ammoniak, wodurch sich der Festpunkt des nunmehr weitgehend von Ammoniak befreiten Melamins um bis zu etwa 60°C erhöht, sodaß sich das flüssige Melamin sofort verfestigt, und die Bildung von Nebenprodukten, insbesondere von Melem verhindert wird. Durch die Entspannung sinkt einerseits die Temperatur im System, andererseits wird durch die Verfestigung des Melamins Kristallisationswärme frei. Es wird angenommen, daß der Prozeß in Summe etwa autotherm, verläuft.

Es ist vorteilhaft, wenn die Melaminschmelze vor dem Entspannen mit Ammoniak gesättigt ist. Es ist jedoch auch möglich, die Entspannung mit einer nicht mit Ammoniak gesättigten Melaminschmelze durchzuführen, wobei der Vorteil der Schmelzpunkterhöhung jedoch nicht voll ausgenützt werden kann.

Die Entspannung kann direkt in dem Behälter bzw. in der Apparatur, in die das flüssige Melamin eingebracht wurde, erfolgen. Die Entspannung kann jedoch auch durch Überführung bzw. Einsprühen in einen oder mehrere weitere Behälter mittels geeigneter Sprühvorrichtungen durchgeführt werden. Bevorzugt ist dabei in den Behältern eine Ammoniakatmosphäre vorhanden. Weiters ist es besonders vorteilhaft, in einen Behälter zu entspannen, in dem etwa die gleiche Temperatur herrscht, wie in dem Gefäß, aus dem entspannt wird.

Das nun feste Melamin kann gewünschtenfalls noch für einige Zeit, etwa für 1 Minute bis 20 Stunden bei dem nun herrschenden Ammoniakpartialdruck und den herrschenden Temperaturen gehalten werden. Bevorzugt wird das feste Melamin zwischen 10 Minuten und 10 Stunden, besonders bevorzugt zwischen 30 Minuten und 3 Stunden unter diesen Bedingungen verweilen gelassen. Bevorzugt sollte dabei die Temperatur unter etwa 290°C betragen. Besonders bevorzugt läßt man das nunmehr feste Melamin bei einer Temperatur zwischen etwa 280 und 250°C verweilen, wobei die Temperatur während dieses Zeitraumes sowohl konstant gehalten oder kontinuierlich oder diskontinuierlich verändert werden kann. Im Anschluß an diesen Entspannungsvorgang bzw. an das Verweilenlassen kann das nunmehr feste Melamin auf beliebige Weise und je nach den technischen Gegebenheiten, zuerst auf Raumtemperatur abgekühlt und dann auf Atmosphärendruck weiter entspannt oder gleichzeitig oder in umgekehrter Reihenfolge weiter entspannt und abgekühlt werden. Bevorzugt



wird zuerst weiter entspannt und im Anschluß daran auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das Abkühlen des bereits festen Melamins auf Raumtemperatur erfolgt beispielsweise durch Abschrecken mit einem kalten, flüssigen Medium, etwa mittels flüssigem Ammoniak, durch Mischen mit kalten Gasen, durch Abkühlen mittels Wärmetauscher beispielsweise mittels eines Temperaturprogrammes, oder durch einfaches Entfernen des Heizmediums.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann je nach Bedarf sowohl in einem diskontinuierlichen als auch in einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. Besonders vorteilhaft ist es, das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchzuführen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform wird nach Abtrennen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  die Melaminschmelze bei einem Ammoniakdruck von etwa 70 - 300 bar, bevorzugt beim herrschenden Reaktordruck, verweilengelassen, die Temperatur unter weiterer Ammoniakzufuhr möglichst nahe an den bei diesem Ammoniakpartialdruck herrschenden Festpunkt abgesenkt, dann auf etwa 50 bar bis Atmosphärendruck entspannt, gegebenenfalls verweilengelassen und weiter entspannt und auf Raumtemperatur gekühlt.

Die einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie

- gegebenenfalls Abtrennen eines  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ -Gasgemisches mit
  - gegebenenfalls anschließendem Reduzieren des gelösten  $\text{CO}_2$ -Gehaltes
  - gegebenenfalls Verweilenlassen und Abkühlen auf Entspannungstemperatur
  - Entspannen
  - gegebenenfalls Verweilenlassen im Festzustand
  - gegebenenfalls weiteres Entspannen auf Atmosphärendruck
- Abkühlen auf Raumtemperatur

können dabei beispielsweise in getrennten, für den jeweiligen Schritt geeigneten Behältern bzw. Apparaturen durchgeführt werden. Es ist jedoch auch möglich, 2 oder mehrere dieser Schritte in gemeinsamen Apparaturen durchzuführen. Die Prozeßführung muß jedoch den jeweiligen Gegebenheiten angepaßt werden.

Um die Abhängigkeit des Festpunktes von Melamin vom herrschenden Ammoniakpartialdruck zu ermitteln, wurden entsprechende Abkühlversuche durchgeführt.

Melamin wird durch das erfindungsgemäße Verfahren in kristalliner Form bzw. als Pulver mit einer Reinheit von bis zu über 99,8 % erhalten und weist einen deutlich reduzierten Gehalt insbesondere an Melem und Melam auf.

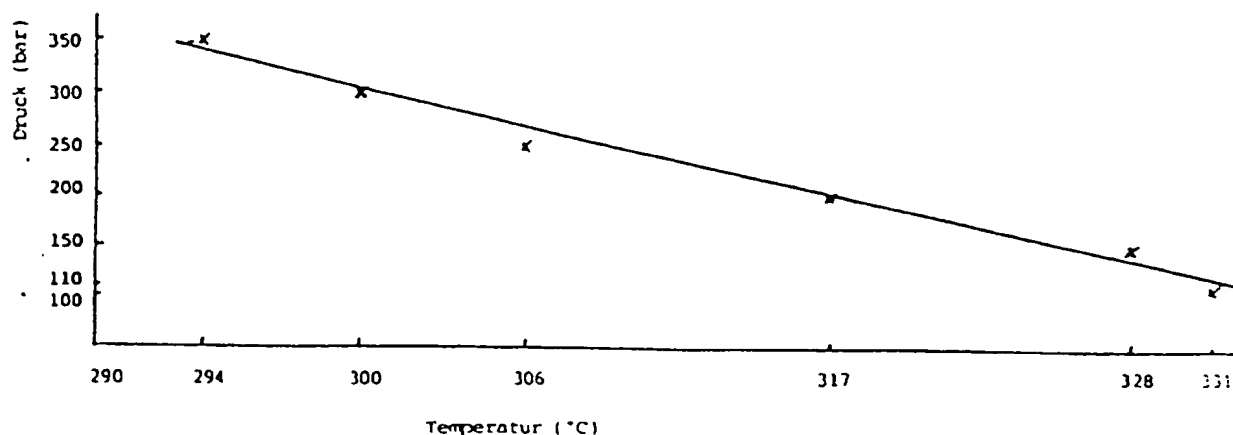
Beispiel 1-6:

Bestimmung des vom Ammoniakpartialdruck abhängigen Festpunktes von Melamin.

9,9 g Melamin mit 0,1 g Melem wurden mit der für die Einstellung eines bestimmten Druckes  $p$  nötigen Ammoniakmenge in einen Autoklaven eingewogen und aufgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde für einige Stunden  $h$  bei 370°C verweilen gelassen, um die Gleichgewichtseinstellung zu ermöglichen. Danach wurde das Reaktionsgemisch abkühlen gelassen und der Temperaturverlauf kontrolliert, wobei der Festpunkt durch einen kurzen Temperaturanstieg erkennbar war. Die Verfahrensparameter wie Druck, Verweilzeit sowie der ermittelte Festpunkt (Fp) sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Die Abhängigkeit des Festpunktes von Melamin vom jeweils herrschenden Ammoniakpartialdruck ist in Fig. 1 dargestellt.

Tabelle 1:

| Bsp. | $p$ (bar) | $h$ | Fp (°C) |
|------|-----------|-----|---------|
| 1    | 350       | 6   | 294     |
| 2    | 300       | 6   | 300     |
| 3    | 250       | 6   | 306     |
| 4    | 200       | 6   | 317     |
| 5    | 150       | 6   | 328     |
| 6    | 110       | 6   | 331     |

Fig. 1:

Beispiel 7-19:

In einem Laborautoklaven mit 70 ml Volumen wurden 9,9 g Melamin mit einem Melamgehalt von 1300 ppm und 0,1 g Melem, sowie die zur Erzielung des vor der Entspannung gewünschten Druckes  $p_1$  nötige Ammoniakmenge eingebracht. Anschließend wurde der Autoklav auf eine Temperatur  $T_1$  gebracht, gegebenenfalls in x Minuten auf eine Temperatur  $T_2$  abgekühlt und  $t_1$  Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Danach wurde rasch auf einen bestimmten Druck  $p_2$  entspannt und gegebenenfalls anschließend  $t_2$  Minuten unter den nun herrschenden Reaktionsbedingungen gehalten.

Nach Beendigung dieses Vorgangs wurde schlagartig im Wasserbad abgekühlt und entspannt und das erhaltene Melamin analysiert.

Die Verfahrensparameter wie Druck  $p_1$  und  $p_2$ , Temperatur  $T_1$  und  $T_2$ , Abkühlzeit von  $T_1$  auf  $T_2$  in x Minuten, Verweilzeiten  $t_1$  und  $t_2$ , sowie der Endgehalt an Melem (ME) und Melam (MA) sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2:

| Bsp. | $p_1$<br>(bar) | $T_1$<br>(°C) | x<br>(min) | $T_2$<br>(°C) | $t_1$<br>(min) | $p_2$<br>(bar) | $t_2$<br>(min) | ME<br>ppm | MA<br>ppm |
|------|----------------|---------------|------------|---------------|----------------|----------------|----------------|-----------|-----------|
| 7    | 300            | 310           | 0          | 310           | 120            | 150            | 0              | 40        | <300      |
| 8    | 250            | 320           | 0          | 320           | 120            | 150            | 0              | 65        | 350       |
| 9    | 250            | 370           | 60         | 320           | 120            | 35             | 0              | 190       | 400       |
| 10   | 250            | 370           | 60         | 320           | 120            | 50             | 5              | 80        | 410       |
| 11   | 250            | 370           | 60         | 320           | 120            | 150            | 5              | 80        | 500       |
| 12   | 250            | 370           | 60         | 320           | 120            | 150            | 5              | 45        | 310       |
| 13   | 250            | 370           | 60         | 320           | 30             | 150            | 5              | 25        | <300      |
| 14   | 250            | 370           | 60         | 320           | 10             | 50             | 5              | 65        | <300      |
| 15   | 250            | 370           | 30         | 320           | 10             | 50             | 5              | 185       | 530       |
| 16   | 250            | 370           | 60         | 320           | 10             | 150            | 5              | 50        | <300      |
| 17   | 250            | 370           | 30         | 320           | 10             | 150            | 5              | 50        | <300      |
| 18   | 250            | 370           | 7          | 320           | 10             | 150            | 5              | 45        | <300      |
| 19   | 200            | 335           | 0          | 335           | 120            | 150            | 0              | 220       | 440       |

Beispiel 20-36:

In einem Laborautoklaven A1 mit 100 ml Volumen wurden x g Melamin ( $M_0$ ) mit einem Melamgehalt ( $MA_0$ ) von 1300 ppm und y g Melem ( $ME_0$ ), sowie die zur Erzielung des vor der Entspannung gewünschten Druckes  $p_1$  nötige Ammoniakmenge eingebracht. Anschließend wurde der Autoklav auf eine Temperatur von 370°C ( $T_1$ ) gebracht und  $t_1$  Minuten auf  $T_1$  gehalten. Anschließend wurde in  $z_1$  Minuten auf eine Temperatur  $T_2$  abgekühlt und  $t_2$  Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

In Beispiel 20-32 wurde im Anschluß daran das in A1 befindliche Melamin in einen Laborautoklaven A2 mit 1000 ml Volumen, der auf einer Temperatur  $T_3$  und bei einem Druck  $p_3$  gehalten wurde, gesprüht.

In Beispiel 33 und 34 wurde im Autoklaven A1 die Temperatur  $T_2$  in  $t_{2s}$  Minuten auf die Temperatur  $T_{2s}$  abgesenkt. Gleichzeitig dazu wurde im Autoklaven A2 die Temperatur  $T_3$  auf die Temperatur  $T_{2s}$  und der Druck auf den Wert von  $p_3$  eingestellt und das Melamin von A<sub>1</sub> in A<sub>2</sub> gesprüht.

In Beispiel 35 und 36 wurde aus dem Autoklaven A1 nur ein Teil des flüssigen Melamins in den Autoklaven A2 gesprüht, indem ein Ventil in der Leitung zwischen A1 und A2 kurz geöffnet und wieder geschlossen wurde. Dadurch wurde der Druckabfall in A1 und der Druckanstieg in A2 gering gehalten.

Dabei änderte sich in A1 nach dem Produkttransfer die Temperatur  $T_2$  auf einen Wert  $T_{2,1}$ , der Druck  $p_1$  auf einen Wert von  $p_2$ . Im Autoklaven A2 änderte sich die Temperatur  $T_3$  auf einen Wert  $T_{3,1}$  und der Druck  $p_3$  auf einen Wert  $p_{3,1}$ . Das in A1 verbleibende Melamin ( $M_1$ ) wurde auf eine Temperatur  $T_4$  in  $z_2$  Minuten abgekühlt, anschließend entspannt, rasch abgekühlt und analysiert ( $ME_1$ ,  $MA_1$ ).

Das in A2 gesprühte Melamin ( $M_2$ ) wurde auf eine Temperatur  $T_5$  in  $z_3$  Minuten abgekühlt, entspannt, rasch abgekühlt und analysiert ( $ME_2$ ,  $MA_2$ ).

Die Verfahrensparameter wie Druck  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  und  $p_{3,1}$ , Temperatur  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{2,1}$ ,  $T_{2s}$ ,  $T_3$ ,  $T_{3,1}$ ,  $T_4$  und  $T_5$ , Abkühlzeit  $z_1$ ,  $z_2$  und  $z_3$  Minuten, Verweilzeit  $t_1$ ,  $t_2$  und  $t_{2s}$ , sowie die Einwaage an Melamin ( $M_0$ ), die Auswaagen an Melamin ( $M_1$ ,  $M_2$ ), sowie der Anfangsgehalt an Melem ( $ME_0$ ) und der Endgehalt an Melem ( $ME_1$ ,  $ME_2$ ) und Melam ( $MA_1$ ,  $MA_2$ ) sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3: Autoklav A1 ( $T_1 = 370^\circ\text{C}$ ) vor Produkttransfer

| Bsp. | $xM_0$<br>(g) | $yME_0$<br>(g) | $p_1$<br>(bar) | $t_1$<br>(min) | $z_1$<br>(min) | $T_2$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | $t_2$<br>(min) | $T_{2S}$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | $t_{2S}$<br>(min) |
|------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|----------------|----------------------------------|-------------------|
| 20   | 9,9           | 0,1            | 250            | 0              | 60             | 320                           | 10             |                                  |                   |
| 21   | 9,9           | 0,1            | 250            | 0              | 60             | 315                           | 10             |                                  |                   |
| 22   | 9,9           | 0,1            | 250            | 0              | 60             | 310                           | 10             |                                  |                   |
| 23   | 9,9           | 0,1            | 350            | 0              | 60             | 300                           | 10             |                                  |                   |
| 24   | 29,7          | 0,3            | 250            | 90             | 60             | 320                           | 10             |                                  |                   |
| 25   | 19,8          | 0,2            | 250            | 120            | 60             | 320                           | 10             |                                  |                   |
| 26   | 19,8          | 0,2            | 250            | 120            | 60             | 320                           | 10             |                                  |                   |
| 27   | 9,9           | 0,1            | 300            | 0              | 60             | 315                           | 10             |                                  |                   |
| 28   | 9,9           | 0,1            | 200            | 0              | 60             | 330                           | 10             |                                  |                   |
| 29   | 9,9           | 0,1            | 350            | 0              | 60             | 303                           | 10             |                                  |                   |
| 30   | 9,9           | 0,1            | 350            | 0              | 60             | 310                           | 10             |                                  |                   |
| 31   | 9,9           | 0,1            | 200            | 60             | 60             | 330                           | 10             |                                  |                   |
| 32   | 19,8          | 0,2            | 250            | 120            | 60             | 320                           | 10             |                                  |                   |
| 33   | 9,9           | 0,1            | 250            | 60             | 53             | 320                           | 120            | 312                              | 24                |
| 34   | 9,9           | 0,1            | 250            | 60             | 41             | 330                           | 120            | 314                              | 32                |
| 35   | 9,9           | 0,1            | 265            | 120            | 69             | 316                           | 0              |                                  |                   |
| 36   | 9,9           | 0,1            | 260            | 120            | 59             | 317                           | 0              |                                  |                   |

## Autoklav A1 nach Produkttransfer

| Bsp. | $T_{2.1}$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | $p_2$<br>(bar) | $M_1$<br>(g) | $T_4$<br>( $^\circ\text{C}$ ) | $z_2$<br>(min) | $ME_1$<br>(ppm) | $MA_1$<br>(ppm) |
|------|-----------------------------------|----------------|--------------|-------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 20   | 307                               | 90             | 5,5          | 245                           | 13             | 20              | <300            |
| 21   | 285                               | 85             | 7,0          | RT                            | r              | 20              | <300            |
| 22   | 275                               | 85             | 8,0          | 250                           | 14             | 20              | <300            |
| 23   | 270                               | 50             | 4,0          | 250                           | 4              | <20             | <300            |
| 24   | 326                               | 175            | 22,0         | 280                           | 14             | <20             | <300            |
| 25   | 304                               | 70             | 1,0          | 280                           | 6              | 55              | 490             |
| 26   | 307                               | 80             | 10,5         | 280                           | 13             | 20              | <300            |
| 27   | 294                               | 80             | 3,0          | 280                           | 12             | 25              | <300            |
| 28   | 314                               | 80             | 1,2          | 280                           | 18             | <20             | 380             |
| 29   | 274                               | 60             | 3,5          | 250                           | 8              | <20             | 370             |
| 30   | 275                               | 65             | 1,5          | 250                           | 4              | <20             | <300            |
| 31   | 306                               | 50             | 1,5          | 280                           | 8              | 100             | 800             |
| 32   | 302                               | 65             | 1,0          | 280                           | 10             | 50              | 630             |

12

| Bsp. | T <sub>2.1</sub><br>(°C) | p <sub>2.</sub><br>(bar) | M <sub>1</sub><br>(g) | T <sub>4</sub><br>(°C) | z <sub>2</sub><br>(min) | ME <sub>1</sub><br>(ppm) | MA <sub>1</sub><br>(ppm) |
|------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 33   | 292                      | 80                       | 4,9                   | 300                    | 10                      | < 20                     | < 300                    |
| 34   | 295                      | 80                       | 0,8                   | 300                    | 6                       | < 20                     | < 300                    |
| 35   | 311                      | 220                      | 3,8                   | 300                    | 6                       | < 50                     | 800                      |
| 36   | -                        | 235                      | 3,2                   | 300                    | 6                       | < 50                     | 820                      |

Autoklav A2

| Bsp | T <sub>3</sub><br>(°C) | p <sub>3</sub><br>(bar) | T <sub>3.1</sub><br>(°C) | p <sub>3.1</sub><br>(bar) | M <sub>2</sub><br>(g) | T <sub>5</sub><br>(°C) | z <sub>3</sub><br>(min) | ME <sub>2</sub><br>(ppm) | MA <sub>2</sub><br>(ppm) |
|-----|------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 20  | 277                    | 52                      | 284                      | 79                        | 3,5                   | 250                    | 12                      | 75                       | < 300                    |
| 21  | 280                    | 51                      | 282                      | 76                        | 2,7                   | RT                     | r                       | 75                       | 600                      |
| 22  | 281                    | 52                      | 282                      | 76                        | 1,1                   | 250                    | 8                       | 55                       | 650                      |
| 23  | 280                    | 0                       | 280                      | 40                        | 6,0                   | 250                    | 12                      | 60                       | 1100                     |
| 24  | 320                    | 6                       | 320                      | 15                        | 3,0                   | 280                    | 15                      | 40                       | 1600                     |
| 25  | 300                    | 40                      | 309                      | 68                        | 15,5                  | 280                    | 8                       | 95                       | 360                      |
| 26  | 302                    | 50                      | 306                      | 74                        | 8,0                   | 280                    | 11                      | 70                       | 540                      |
| 27  | 282                    | 40                      | 285                      | 72                        | 4,5                   | 280                    | 4                       | 20                       | 780                      |
| 28  | 302                    | 50                      | 304                      | 72                        | 3,8                   | 280                    | 12                      | 65                       | 650                      |
| 29  | 280                    | 17                      | 280                      | 60                        | 5,5                   | 250                    | 10                      | 20                       | 1400                     |
| 30  | 300                    | 20                      | 300                      | 62                        | 4,5                   | 280                    | 9                       | 25                       | 770                      |
| 31  | 298                    | 20                      | 300                      | 48                        | 6,5                   | 280                    | 12                      | 110                      | 1000                     |
| 32  | 300                    | 30                      | 305                      | 62                        | 16,0                  | 280                    | 11                      | 45                       | 790                      |
| 33  | 312                    | 52                      | 312                      | 78                        | 2,9                   | 280                    | 15                      | < 20                     | < 300                    |
| 34  | 314                    | 51                      | 314                      | 76                        | 6,2                   | 280                    | 15                      | 20                       | 300                      |
| 35  | 316                    | 53                      | 316                      | 57                        | 2,8                   | 280                    | 15                      | < 20                     | 400                      |
| 36  | 280                    | 55                      | 280                      | -                         | 3,2                   | 275                    | 3                       | 40                       | 750                      |

RT auf Raumtemperatur

r rasch

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von reinem Melamin, dadurch gekennzeichnet, daß flüssiges, ammoniakhaltiges Melamin bei einer Temperatur, die um 0 bis 60°C über dem vom jeweils herrschenden Ammoniakpartialdruck abhängigen Festpunkt des Melamins, jedoch unter 350 °C liegt, wobei höhere Drücke einen größeren Abstand der Temperatur vom Festpunkt des Melamins erlauben als niedrigere Drücke, von einem Ammoniakpartialdruck  $p_1$  zwischen 400 und 50 bar auf einen Ammoniakpartialdruck  $p_2$  zwischen 200 bar und Atmosphärendruck rasch entspannt wird, wobei  $p_1$  immer größer als  $p_2$  ist, wodurch sich reines Melamin in fester Form abscheidet, worauf in beliebiger Reihenfolge gegebenenfalls auf Atmosphärendruck weiterentspannt, auf Raumtemperatur abgekühlt und das reine Melamin isoliert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige, ammoniakhaltige Melamin mit Ammoniak gesättigt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin von einem Ammoniakpartialdruck zwischen 400 und 80 bar rasch entspannt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin von einem Ammoniakpartialdruck zwischen 300 und 100 bar rasch entspannt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin bei einer Temperatur, die 0 bis 40 °C über dem vom jeweils herrschenden Ammoniakpartialdruck abhängigen Festpunkt, rasch entspannt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin auf einen Ammoniakpartialdruck zwischen 150 bar und Atmosphärendruck rasch entspannt wird.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 96/05389

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D251/60 C07D251/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC:

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                     | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A        | US 4 565 867 A (MELAMINE CHEMICALS, INC.)<br>21 January 1986<br>cited in the application<br>the whole document         | 1                     |
| A        | US 3 116 294 A (MONTECATINI) 31 December<br>1963<br>cited in the application<br>the whole document                     | 1                     |
| A        | US 3 637 686 A (NISSAN CHEMICAL<br>INDUSTRIES, LTD.) 25 January 1972<br>cited in the application<br>the whole document | 1                     |
| P,X      | WO 96 20182 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 4<br>July 1996<br>the whole document   | 1                     |

-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 1997

Date of mailing of the international search report

27.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bijlen, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No.  
PCT/EP 96/05389

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| P,X      | WO 96 23778 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 8<br>August 1996<br>the whole document ---    | 1                     |
| P,A      | US 5 514 796 A (MELAMINE CHEMICALS, INC.)<br>7 May 1996<br>the whole document ---   | 1                     |
| P,A      | US 5 514 797 A (MELAMINE CHEMICALS, INC.)<br>7 May 1996<br>the whole document ----- | 1                     |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Info on patent family members

International Application No.

PCT/JP 96/05389

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---------------------|--|--|
| US 4565867 A                              | 21-01-86            | AT 393124 B<br>AU 568469 B<br>AU 3737685 A<br>CA 1220476 A<br>DE 3500188 A<br>DE 3546893 C<br>EG 16900 A<br>FR 2557876 A<br>GB 2152505 A,B<br>JP 9025271 A<br>JP 60208970 A<br>NL 8403843 A<br>NO 176795 B | 26-08-91<br>24-12-87<br>18-07-85<br>14-04-87<br>18-07-85<br>26-10-95<br>30-10-90<br>12-07-85<br>07-08-85<br>28-01-97<br>21-10-85<br>01-08-85<br>20-02-95 |
| US 3116294 A                              |                     | NONE   |  |
| US 3637686 A                              | 25-01-72            | NONE   |  |
| WO 9620182 A                              | 04-07-96            | AT 239294 A<br>AU 4386196 A<br>ZA 9510900 A  | 15-08-96<br>19-07-96<br>24-06-96   |
| WO 9623778 A                              | 08-08-96            | AT 18695 A   | 15-08-96   |
| US 5514796 A                              | 07-05-96            | AU 5473296 A<br>CA 2177521 A<br>EP 0747366 A<br>JP 9012559 A<br>NO 962339 A<br>PL 314673 A   | 19-12-96<br>08-12-96<br>11-12-96<br>14-01-97<br>09-12-96<br>09-12-96   |
| US 5514797 A                              | 07-05-96            | AU 5473396 A<br>CA 2177520 A<br>EP 0747367 A<br>JP 8337575 A<br>NO 962340 A<br>NZ 286590 A<br>PL 314674 A  | 19-12-96<br>08-12-96<br>11-12-96<br>24-12-96<br>09-12-96<br>24-02-97<br>09-12-96   |

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 96/05389

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07D251/60 C07D251/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                      | Heur. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| A         | US 4 565 867 A (MELAMINE CHEMICALS, INC.)<br>21. Januar 1986<br>in der Anmeldung erwähnt<br>* das ganze Dokument *      | 1                  |
| A         | US 3 116 294 A (MONTECATINI) 31. Dezember 1963<br>in der Anmeldung erwähnt<br>* das ganze Dokument *                    | 1                  |
| A         | US 3 637 686 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 25. Januar 1972<br>in der Anmeldung erwähnt<br>* das ganze Dokument * | 1                  |
| P, X      | WO 96 20182 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH)<br>4. Juli 1996<br>* das ganze Dokument *   | 1                  |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. März 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27. 03. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (-31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bijlen, H

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|--|--|--------------------|
| Kategorie  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| P,X  | WO 96 23778 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH)<br>8.August 1996<br>* das ganze Dokument *                   | 1                  |
| P,A  | US 5 514 796 A (MELAMINE CHEMICALS, INC.)<br>7.Mai 1996<br>* das ganze Dokument *                  | 1                  |
| P,A  | US 5 514 797 A (MELAMINE CHEMICALS, INC.)<br>7.Mai 1996<br>* das ganze Dokument *                  | 1                  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die demselben Patentrecht gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 96/05389

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4565867 A                                       | 21-01-86                      | AT 393124 B                       | 26-08-91                      |
|  |                               | AU 568469 B                       | 24-12-87                      |
|  |                               | AU 3737685 A                      | 18-07-85                      |
|  |                               | CA 1220476 A                      | 14-04-87                      |
|  |                               | DE 3500188 A                      | 18-07-85                      |
|  |                               | DE 3546893 C                      | 26-10-95                      |
|  |                               | EG 16900 A                        | 30-10-90                      |
|  |                               | FR 2557876 A                      | 12-07-85                      |
|  |                               | GB 2152505 A,B                    | 07-08-85                      |
|  |                               | JP 9025271 A                      | 28-01-97                      |
|  |                               | JP 60208970 A                     | 21-10-85                      |
|  |                               | NL 8403843 A                      | 01-08-85                      |
|  |                               | NO 176795 B                       | 20-02-95                      |
| US 3116294 A                                       |                               | KEINE                             |                               |
| US 3637686 A                                       | 25-01-72                      | KEINE                             |                               |
| WO 9620182 A                                       | 04-07-96                      | AT 239294 A                       | 15-08-96                      |
|  |                               | AU 4386196 A                      | 19-07-96                      |
|  |                               | ZA 9510900 A                      | 24-06-96                      |
| WO 9623778 A                                       | 08-08-96                      | AT 18695 A                        | 15-08-96                      |
| US 5514796 A                                       | 07-05-96                      | AU 5473296 A                      | 19-12-96                      |
|  |                               | CA 2177521 A                      | 08-12-96                      |
|  |                               | EP 0747366 A                      | 11-12-96                      |
|  |                               | JP 9012559 A                      | 14-01-97                      |
|  |                               | NO 962339 A                       | 09-12-96                      |
|  |                               | PL 314673 A                       | 09-12-96                      |
| US 5514797 A                                       | 07-05-96                      | AU 5473396 A                      | 19-12-96                      |
|  |                               | CA 2177520 A                      | 08-12-96                      |
|  |                               | EP 0747367 A                      | 11-12-96                      |
|  |                               | JP 8337575 A                      | 24-12-96                      |
|  |                               | NO 962340 A                       | 09-12-96                      |
|  |                               | NZ 286590 A                       | 24-02-97                      |
|  |                               | PL 314674 A                       | 09-12-96                      |